

Relevant Art 7/23/03 ~~58~~

DERWENT-ACC-NO: 1985-220400

DERWENT-WEEK: 198536

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Fertiliser absorbed on high-water  
absorbing gel -  
acrylamide!- acrylic! acid  
comprising polyacrylamide or  
copolymer

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI KAGAKU KOGYO KK[ASAH] , KANA-E  
KAGAKU KOGYO KK[KANA]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0251104 (December 27, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 60141693 A		July 26, 1985	N/A
005	N/A		
JP 89023439 B		May 2, 1989	N/A
000	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 60141693A		N/A	
1983JP-0251104		December 27, 1983	

INT-CL (IPC): C05G003/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60141693A

BASIC-ABSTRACT:

Fertiliser compsn. comprises fertiliser absorbed on highly  
water-absorptive gel  
comprising homopolymer of acrylamide or copolymer of  
acrylamide and acrylic  
acid.

The copolymer shows higher water- absorptive property than

the homopolymer. In place of acrylic acid alkali(ne earth) metal salt of acrylic acid can be used. As crosslinker N,N-methylenediacrylamide and ethylenedimethacrylate can be used. Polymerisation can be carried out in aq. soln. or organic solvent. Fertiliser can be inorganic or organic and is used as aq. soln.. Inorganic cpds. are e.g. nitrate, sulphate, phosphate and carbonate. Organic cpds. are urea, saccharide and by-prod. produced in prepn. of aminoacid. Dissolution-accelerating agent, pptn.-preventing agent, surfactant and chelating agent such as EDTA. can be incorporated. Absorption is conducted by contacting the aq. soln. of fertiliser with dried gel. When applying to vegetables, it is pref. to increase the amt. of K, P, Ca and Mg. When applying to fruit trees, it is pref. to increase the amount of K and Mg.

ADVANTAGE - Fertiliser shows immediate and long-lasting effect.

Water-retaining property and breathability of soil are improved and the plant growth is accelerated. /0

TITLE-TERMS: FERTILISER ABSORB HIGH WATER ABSORB GEL  
COMPRISE POLYACRYLAMIDE  
POLYACRYLAMIDE POLYACRYLIC ACID COPOLYMER

DERWENT-CLASS: A97 C04

CPI-CODES: A04-D04A; A04-F04; A12-W04; C04-C03D; C04-D01;  
C05-B02A3; C05-C02;  
C05-C04; C05-C05; C10-A13C; C12-N10; C12-P04;  
C12-P10;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M1 \*01\*

Fragmentation Code

H7 H714 H721 J0 J011 J1 J171 J3 J371 M210  
M212 M262 M281 M320 M423 M431 M510 M520 M530 M540  
M630 M782 M903 R052 V742 V743

Chemical Indexing M1 \*04\*

Fragmentation Code

M423 M431 M782 M903 P113 R052 V794

Chemical Indexing M2 \*02\*

Fragmentation Code

A940 B115 B701 B713 B720 B815 B831 C106 C108 C307

C316 C510 C530 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805

C807 M411 M417 M431 M782 M903 P112 R052

Chemical Indexing M2 \*03\*

Fragmentation Code

K0 L4 L432 M280 M320 M416 M431 M620 M782 M903

M910 P113 R052

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0123U; 0195U ; 1740U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 2271 2317 2319 2482 2499 2512 2569 3250

3261 0619 2093 0041

0044 0047 0050 0053 0056 0059 0062 0065 0068 3152 0411 0621

2116 2122 0030 1214

2020 1165 0412 0622 1166 1215 2123

Multipunch Codes: 014 04- 074 076 086 318 328 342 347 355

466 472 501 52& 532

533 535 611 688 725 014 034 04- 06- 074 075 076 086 09& 09-

10& 10- 17& 17- 18&

18- 19& 19- 230 27& 318 328 342 355 466 472 501 52& 532 533

535 59& 611 679 725

014 034 04- 074 076 086 134 231 27& 318 328 342 355 466 472

473 501 52& 532 533

535 59& 611 679 725 726 014 034 04- 074 076 086 130 132 231

27& 318 328 342 355

466 472 473 501 52& 532 533 535 59& 611 679 725 014 034 04-

06- 074 075 076 086

09& 09- 10& 10- 130 132 134 17& 17- 18& 18- 19& 19- 230 231

28& 318 328 342 355

466 472 473 501 52& 532 533 535 59& 611 679 725 726 014 04-

074 076 086 318 328

342 347 355 466 472 501 52& 532 533 535 611 688 725 014 034

04- 06- 074 075 076

086 09& 09- 10& 10- 17& 17- 18& 18- 19& 19- 230 27& 318 328

342 355 466 472 501

52& 532 533 535 59& 611 679 725 014 034 04- 074 076 086 134

231 27& 318 328 342

355 466 472 473 501 52& 532 533 535 59& 611 679 725 726 014

034 04- 074 076 086

130 132 231 27& 318 328 342 355 466 472 473 501 52& 532 533  
535 59& 611 679 725  
014 034 04- 06- 074 075 076 086 09& 09- 10& 10- 130 132 134  
17& 17- 18& 18- 19&  
19- 230 231 28& 318 328 342 355 466 472 473 501 52& 532 533  
535 59& 611 679 725  
726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers:

C1985-096061

⑨ 日本国特許庁 (J P)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-141693

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月26日

C 05 G 3/00

7055-4H

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 肥 料

⑯ 特 願 昭58-251104

⑰ 出 願 昭58(1983)12月27日

⑱ 発 明 者	大 原 昭 雄	奈良県生駒郡斑鳩町稲葉西一丁目3-22
⑱ 発 明 者	坂 井 在 広	奈良市秋篠梅ヶ丘町976-4
⑱ 発 明 者	迫 田 直 一	神戸市東灘区住吉町中島402
⑲ 出 願 人	旭化学工業株式会社	大阪市東住吉区北田辺4丁目15番1号
⑲ 出 願 人	カナエ化学工業株式会 社	大阪市鶴見区放出東1丁目6番13号
⑳ 代 理 人	弁理士 安達 光雄	外1名

明 細 書

1. 発明の名称 肥料

2. 特許請求の範囲

1. アクリルアミドの単独重合体またはアクリルアミドとアクリル酸との共重合体からなる高吸水性ゲルに肥料成分を吸収乃至吸着せしめたことを特徴とする新規な形態の肥料。

2. アクリル酸の一部または全部がアクリル酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土壌金属塩である特許請求の範囲第1項記載の肥料。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアクリルアミドの単独重合体またはアクリルアミドとアクリル酸との共重合体(ただしアクリル酸の一部または全部がアルカリ金属塩であつてもよい)からなる高吸水性ゲルに肥料成分を吸収乃至吸着せしめたことを特徴とする新規な形態の肥料に関するものである。

例初の実例には窒素、リン、カリウムをはじめマンガン、銅、鉄、硼、モリブデン、ホウ素、マグネシウムなど微量要素も必要であると

と知られている。これら肥料成分を有効成分に植物に供給するために肥料には粒状、切状、ペレット状などの固形肥料や、水溶液状にした液状肥料がある。また、肥効程度の面から液状または固状にするための工夫も種々なされている。固形肥料は肥料自体が粒状であるかまたは水に対する溶解性をよくした肥料で、土壌水分に肥料成分が均やかに溶解し肥効が早く現われるようになされている。一方、液状肥料は肥料成分が土壌水分に均やかに溶解するよう液状にし土壌水分と均等な割合を少なくしたり、水に難溶性の塩を使用することにより徐々に溶解するようにされている。さらに、根元にホルムアルデヒドを反応させ炭素単体の肥効より緩効性にしたリ、水溶性肥料の表面を被覆することにより徐々に溶出するようにしたり、イオン交換樹脂に肥料成分である各種金属イオンを吸着させた肥料などが知られている。

しかし、液状肥料は植物の生育段階に応じて施肥し、すばやく肥効を始見させることがで

きる反面、土中への吸収がけししく、肥効期間が短い上に、雨水で大部分が流失するなどの短所が多いなどの欠点がある。また、現在知られている種々の緩効性肥料では肥効期間は長くなるが、化学反応や吸収の遅延のバランスにより水に対する溶解性が小さすぎ肥料成分の供給不足を招くなど劣り満足をすべき態にはなっていない。またイオン交換樹脂に陰イオンを吸着させた肥料においても肥料成分の放出量の鈍いのが欠点とされている。

本発明者は、アクリルアミドの単独重合体またはアクリルアミドとアクリル酸との一筋または余筋がアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であつてもよい）との共重合体からなる高吸水性ゲルに肥料成分を吸収乃至吸着させた場合、肥料成分はその水溶液中に溶け出し、水溶液成分として速やかに放出することおよび多量の水の存在下でも肥料成分が容易に放出しないことを見出し本発明を完成するに至つた。すなわち、本発明の肥料は植物の必要

とする肥料成分をバランスよく供給するとともに肥効の発現が速やかであるという速効性肥料の長所を有すると同時に肥料固体として高吸水性ゲルを使用しているので雨水による肥料成分の土壌への流失をおさえ肥効期間を持続させることができる。

本発明に使用される高吸水性ゲルとしては、アクリルアミドの単独重合体、アクリルアミドとアクリル酸の共重合体およびアクリル酸の一筋または全部をアクリル酸アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩で置換えた共重合体を用いられる。アクリルアミド単独重合体からなるゲルは優れた高吸水性を有するがアクリル酸を共重合することにより更に吸水率が高くなり、陰イオンを吸着するようになり、肥料成分もよく吸収する。アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウムなどのアクリル酸塩類を共重合したゲルは吸水速度および吸水率が高くなる。しかし、アクリル酸またはアクリル酸塩類の単独重合体からなるゲル、あるいはこれら兩者の共重

合体からなるゲルでは肥料成分水溶液の吸収が少ないうえに溶出しにくくなりバランスのとれた肥料成分を放出しない。それ故、本発明に使用される高吸水性ゲルはアクリルアミドとアクリル酸の共重合割合がモノマーのモル比で100:0~50:50の範囲の重合体がよく、好ましくは95:5~70:30の範囲の共重合体がよく適している。また、架橋剤として、 $\beta$ -メチレンビスアクリルアミドやエチレンジアタクリレートを用いることによって吸水率、吸水速度、吸水時の張きなどを調節することができる。

高吸水性ゲルを得るための重合反応は水溶液重合あるいは有機溶媒中での懸濁重合により行うことができる。開始剤は通常ビニル化合物のラジカル重合に使用されるペルオキシジ硫酸などの開始剤を使用できるし、レドックス系開始剤の組合せにより低温で重合させることもできる。たとえば、水溶液重合においてモノマー濃度を10~40%としレドックス系開始剤

を用いて常温で重合させ開始剤濃度を低くし架橋剤として $\beta$ -メチレンビスアクリルアミドを用いる。得られたゲルは乾燥し、使用目的に応じて粉末状、粒状の如く適当な大きさに粉碎することにより任意の粒径の乾燥ゲルが得られる。乾燥は一般に70℃以下、好ましくは50~60℃での熱風乾燥によるのがよい。本発明に使用される乾燥ゲルは20~500倍重量のイオン交換水を吸収する能力があり、40%程度の肥料成分水溶液でも5~50倍の吸収、吸着能力を有するものが選んでいる。

本発明の新規形態の肥料はかかるゲルに肥料成分を吸収乃至吸着させたものであるが、ゲルに肥料成分を吸収、吸着させるに当っては肥料成分の水溶液を用いる。かかる水溶液としては一般に肥料成分として使用されている無機および有機化合物の水溶液を用いることができる。無機化合物としては、肥料成分の各種硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩あるいは炭酸塩などがあり、有機化合物としては、尿素をはじめアミノ酸類

産物や樹脂などがあげられる。またこれらの水溶液を調製するために引用される溶剤促進剤、比重量防止剤、界面活性剤、SFTAの如きキレート剤などを適宜添加してもよい。

この水溶液と乾燥ゲルとを接触させて所望の吸収、吸着が行なわれるまで放置する。一般には24〜48時間が充分である。

この水溶液の濃度および水溶液とゲルとの接触時間は、肥料成分の種類および割合、ならびにゲルの吸水能力等によつて大きく変化するものでこれらを一律に規定することはできないが、経管性の樹から考えればなるべく高肥料成分濃度の水溶液を用いこれを吸水能力の高いゲルに吸収、吸着させるのが好ましい。したがつて乾燥ゲルに吸収される肥料成分の量も使用する肥料水溶液の各成分濃度、液量、ゲルの吸水能力により変化するものであり、これらを適宜調整することにより所望の物性を有する肥料を製造することができる。すなわち、植物の樹液、樹脂、地質の土壌の種類などに対応して施肥できる特

徴ある肥料を供給することができる。たとえば硫酸類では窒素、リン、カリウム、カルシウム、マグネシウムをよく吸収するのでこれらの成分を多く配合したり、硫酸類ではカリウム、マグネシウム成分を多くし、ホウ素、マンガン、亜鉛なども配合するなどして、それぞれの植物に適した本発明の肥料をつくることができる。

肥料成分を吸収、吸着せしめたゲルは、そのまま土壌に施すこともできるし、肥料成分をゲル中に保持させたまま水分のみを蒸発乾燥させた粒状肥料の調製も施すこともできる。この場合の乾燥は70℃以下、好ましくは50〜60℃の熱風乾燥によるのがよい。また砂、シリカゲル、ペーライトおよび高吸水性樹脂などと任意の割合で混合したものを施肥することもできる。

本発明による新規肥料は、土壌中の水分により吸収している成分を根液により水溶液状態でバランスよく利用するので肥効が早く現われる。

また、雨水や河水により土壌中の水分が急激に増加すると高吸水性ゲルの能力の最大限まで肥料成分水溶液を再吸収することにより、肥料成分の喪失を抑えることができる。それ故、肥効期間を延長させることができるし、併せて土壌の保水性、通気性を改善することにより植物の生育を著しく促進させることができる。

以下に実施例により本発明を説明する。

#### 実施例 1

アクリルアミド120gとアクリル酸122gを水360mlに溶解し、N, N'-メチレンビスアクリルアミド0.2gを加える。攪拌下に窒素ガスを吹込みながらペルオキシニヒドアンモニウム0.12gと塩化水素ナトリウム0.07gを加えて常温で5時間反応させる。生成したゲルを乾燥し開始する。

水1200gにリン酸255g、水酸化カリウム255g、塩化カリウム75g、アミノ酸液570gおよび尿素480gを溶解しさらに水を加えて全量を300にした肥料成分溶液に調

配の粉砕した乾燥ゲル100gを浸漬し48時間放置した。肥料成分を吸収したゲルを50〜60℃にて乾燥させ840gの本発明の肥料を得た。この肥料の成分含有率は窒素20%、リン酸13.3%、カリウム14.1%であった。

この肥料1gを100mlの水に48時間浸漬したところ、窒素、リン酸、カリウムともに水中への各成分の溶出率は98%であった。

#### 実施例 2

アクリルアミド10%水溶液300gに攪拌下窒素ガスを吹込みながらペルオキシニヒドカリウム15gと塩化水素ナトリウム8gを加え常温で熟成させる。約1時間で増粘しゲル化する。生成したゲルを乾燥し10メッシュの篩に粉砕した。

水1000gにモリブデン酸アンモニウム8.4gを溶解させ塩化を加えて弱酸性とし、これに塩化マンガン6.4g、ホウ酸3.8g、硫酸第一鉄11.4g、硫酸銅6.6g、硫酸亜鉛7.4gを順次溶解し水を加えて全量を2.0にした肥

料成分溶液に前記の粉砕した乾燥ゲル100gを浸漬し48時間放置した。肥料成分を吸収したゲルを50〜60℃にて乾燥させ39.6gの本発明の肥料を得た。

この肥料の成分含有率は、マンガン4.7%、ホウ素2.8%、鉄2.8%、銅2.9%、亜鉛2.5%、モリブデン0.66%であった。

この肥料1gを100mlの水に48時間浸漬したところ、水中への各成分の溶出率はマンガン98.2%、ホウ素100%、鉄68.0%、銅96.1%、亜鉛97.3%、モリブデン97.0%であった。

#### 実施例 3

アクリルアミド28.4gとアクリル酸ナトリウム9.4gを570mlの水に溶解し、H、N'-メチレンビスアクリルアミド0.5gを加える。ペルオキシ二硫酸アンモニウム0.2gと硫酸水素ナトリウム0.1gを加え、窒素ガスを吹込みながら常温で5時間重合させる。生成したゲルを乾燥し粉砕する。

8.05%、鉄9.8%、銅7.25%、亜鉛8.63%、モリブデン9.87%であった。

#### 実施例 4

アクリル酸13.5gに、その50%を中和するに要する水酸化ナトリウム水溶液を冷却しながら徐々に加え、アクリル酸の一部をアクリル酸ナトリウムにした。この溶液とアクリルアミド7.65gを2Lの水に溶解し、H、N'-メチレンビスアクリルアミド2gを加えた。窒素ガスを吹込みながら、ペルオキシ二硫酸カリウム0.5gと亜硫酸水素ナトリウム0.3gを加えて3時間常温で重合させた。生成したゲルを乾燥し粉砕した。

一方、水1.5gに硫酸カリウム3.4g、リン酸アンモニウム2.6g、硝酸カルシウム17.0g、硝酸アンモニウム23.0g、硫酸マグネシウム27.0g、硫酸マンガン2.0g、ホウ酸0.4g、硫酸亜鉛1.7g、硫酸銅1.5gを順次加えて溶解し、さらに水を追加して全体を2Lと肥料成分水溶液を調製した。この水

水450gにモリブデン酸アンモニウム1.8g、ホウ酸0.9g、水酸化カリウム59.4g、リン酸77.4g、クエン酸27g、硫酸マグネシウム61.2g、塩化マンガン3.24g、EDTA-鉄8.1g、EDTA-銅0.72g、EDTA-亜鉛0.72g、硝酸アンモニウム138.6gを順次加えて溶解させ、さらに水を加えて全量を900gとした肥料成分溶液に前記の粉砕した乾燥ゲル100gを浸漬し48時間放置した。肥料成分を吸収したゲルを50〜60℃にて乾燥させ43.0gの本発明の肥料を得た。

この肥料の成分含有率は窒素10.5%、リン酸9.5%、カリウム10.5%、マグネシウム1.9%、マンガン0.22%、ホウ素0.13%、鉄0.19%、銅0.02%、亜鉛0.02%、モリブデン0.19%であった。

この肥料1gを100mlの水に48時間浸漬したところ水中への各成分の溶出率は窒素88.7%、リン酸90.8%、カリウム87.8%、マグネシウム93.6%、マンガン81.4%、ホウ素

溶液に前記の乾燥ゲル100gを加えて48時間浸漬したのち、50〜60℃にて乾燥させ20.0gの本発明の肥料を得た。

このようにして得られた肥料中の各成分の含有率は窒素7.9%、リン酸( $P_2O_5$ )6.8%、カリウム( $K_2O$ )7.3%、カルシウム( $CaO$ )1.9%、マグネシウム2.2%、マンガン(MnO)0.26%、ホウ素( $B_2O_3$ )0.09%、鉄0.18%、亜鉛0.18%であった。

この肥料1gを水100mlに48時間浸漬したときの各成分の水中への溶出率は、窒素87.0%、リン酸5.3%、カリウム95.7%、カルシウム92.2%、マグネシウム88.6%、マンガン100%、ホウ素93.3%、銅91.6%、亜鉛100%であった。

#### 実施例 5

水2.5gに硝酸カリウム103.2g、リン酸アンモニウム78g、硝酸アンモニウム87g、硫酸マグネシウム81g、硫酸マンガン6g、ホウ酸1.2g、硫酸亜鉛5.4g、硫酸銅4.8g、



EDTA - 鉄 1.5 g、EDTA 1.2 g を順次加えて攪拌溶解し水を加えて全量を 3.0 l として肥料成分溶液を調製した。

この溶液に実施例 4 の重合反応で得られた硬質ゲル 1.00 g を加えて 48 時間放置し、肥料成分を吸収したゲルを 50 ~ 60 °C で乾燥し、300 g の本発明の肥料を得た。

この肥料の各成分の含有率は、窒素 1.0.0 %、リン酸 ( $P_2O_5$ ) 8.8 %、カリウム ( $K_2O$ ) 9.0 %、マグネシウム ( $MgO$ ) 2.6 %、マンガン ( $MnO$ ) 0.34 %、ホウ素 ( $B_2O_3$ ) 0.12 %、鉄 0.34 %、銅 0.23 %、亜鉛 0.21 % であった。

この肥料 5 g とシリカゲル 9.5 g を混合したものを 170 - 1 のガラスフィルター上に置き、十分の水で洗合物を成して一昼夜放置した。その後、1日1回約 3.5 g の水で洗合物全体をしめらせ、流出した水を求めて水中に溶出した各肥料成分の分析を行ない表 1 のような結果を得た。

表 1 実施例 5 の場合肥料成分の分析結果

肥料成分	窒素	リン酸	カリウム	マグネシウム	マンガン	鉄	銅	亜鉛
抽出率 (%)	16.0	14.1	18.9	14.7	13.6	19.9	10.0	9.4
第1回抽出率 (%)	15.4	12.5	17.1	13.3	12.7	17.1	9.3	8.5
第2回抽出率 (%)	12.8	11.3	11.3	11.7	12.2	13.2	8.0	6.6
第3回抽出率 (%)	8.5	6.8	6.1	7.1	8.5	8.9	5.1	4.1
抽出率の合計 (%)	52.7	44.7	51.4	46.8	47.0	58.1	32.4	28.6
抽出率の合計 (%)	52.7	44.7	51.4	46.8	47.0	58.1	32.4	28.6

この表から明らかなように、各成分がバランスよく溶出すると共に、なお約 50 % 前後あるいはそれ以上の肥料成分が保持されていることがわかる。

特許出願人 旭化学工業株式会社

同 カナエ化学工業株式会社

代理人 安 達 光 雄 旭化学工業株式会社

同 安 達 智 旭化学工業株式会社